

EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBONO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ DE POLIESTIRENO.

E. Hernández Hernández*, E. J. Pérez Cervellón., M .G. Neira Velázquez., L. F. Ramos de Valle, M. Lozano Estrada

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Enrique Reyna H. # 140.
Saltillo Coah. México. 25253. hernandezernesto@yahoo.com*

Resumen

En el presente trabajo se modificaron nanofibras de carbón (CNF) mediante polimerización por plasma de estireno a 1 h y 2 h de tratamiento. Posteriormente se caracterizaron las NFC mediante Difracción de Rayos X (WAXS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR). Se prepararon nanocompuestos poliméricos; mezclando Poliestireno como matriz polimérica y como fase dispersa las nanofibras de carbono tratadas. Los resultados mostraron un incremento en el módulo de elasticidad de los compuestos en función de la concentración de las nanofibras y del tiempo de modificación (polimerización). También se observó un incremento en el esfuerzo a la rotura en función de la modificación de las CNF.

Se midieron las temperaturas de transición vítrea de los compuestos, los cuales mostraron una disminución de la Tg para los nanocompuestos que contenían CNF modificadas.

Introducción

El uso de nanoestructuras empleadas como reforzantes en los materiales compuestos se ha incrementado drásticamente en los últimos años, debido a que en pequeñas cantidades (1-8%) se obtienen propiedades mecánicas superiores a las presentadas en compuestos poliméricos preparados con materiales micrométricos (30-50%) [1,2]. Es así como las CNF se han utilizado en distintas aplicaciones desplazando a otros materiales. En lo relativo a compuestos con nanofibras de carbón (CNF), se ha estudiado el efecto de la incorporación de estas en diversas matrices poliméricas. Se ha encontrado en general, que nanocompuestos de PP [3-6], PC [7, 8], PMMA [9], PET [10], Nylon [11, 12] y Epoxi [13] reforzados con 5 - 10% de CNF muestran mayor módulo, estabilidad dimensional y además, muestran una contracción térmica mucho menor. En las mezclas anteriores se ha visto que las propiedades resultantes son dependientes de los siguientes parámetros: naturaleza química de la partícula/matriz, polaridad de la fase continua, morfología, tamaño, distribución y relación de forma de la fase dispersa. De esta manera, se ha propuesto modificar químicamente alguna de las dos fases (polímero o nanopartícula) con la finalidad de incrementar la interacción entre ambos componentes (compatibilidad) que resultaría en propiedades sinérgicas del nanocompuesto.

Un método relativamente simple, rápido, homogéneo y “seco” para modificar/funcionalizar la superficie de partículas es la técnica de plasma. Dicha técnica ha sido ampliamente usada para modificar una gran variedad de matrices poliméricas [14] y está empezando a usarse para la modificación superficial de diversas nanopartículas [15, 16, 17, 18]. Bajo este enfoque, en el presente trabajo se modificaron CNF mediante plasma de estireno con la finalidad de aplicar un recubrimiento delgado

de este polímero sobre las nanopartículas que permita incrementar la adhesión interfacial entre estas y la matriz de poliestireno.

Materiales y Métodos

Materiales

Se usaron nanofibras de carbono de la empresa Pyrograf III (Applied Science), se utilizó Poliestireno (grado 158K) de la compañía BASF (USA); y monómero de estireno (PM=104.15g/mol) de Sigma -Aldrich.

Métodos

Modificación de las nanofibras por plasma

Las CNF se modificaron en un reactor de plasma (Figura 1), empleando energía de radiofrecuencia (13. 56 MHz). Este reactor consiste de un matraz rotatorio acoplado a un rotavapor (modelo Buchi R205) donde se aprovecha la rotación del matraz de evaporación que permite que las CNF estén en constante movimiento y de esta manera su modificación sea homogénea. Alrededor del cuerpo del reactor (matraz) se encuentra enrollado un alambre de cobre, que actúa como electrodo, uno de los extremos del electrodo esta conectado al generador de radiofrecuencia (modelo Advanced Energy RFX600). Para llevar a cabo la polimerización sobre las nanofibras, estas se colocaron en el matraz de agitación, posteriormente se hizo vacío en el sistema utilizando una bomba mecánica (Edwards RV6). La presión de vacío inicial fue de 2×10^{-3} mbar, y el sistema permanecía a esta presión durante 45 min., posteriormente se reguló el flujo del monómero a una presión de 2.5×10^{-2} mbar. Los tratamientos de las CNF se hicieron a 1 y 2 h a una potencia de plasma de 100W.

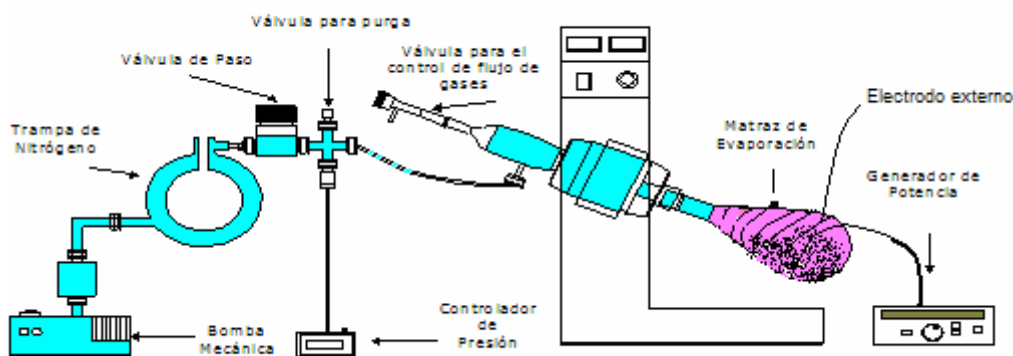


Figura 1. Diseño del reactor de plasma de radiofrecuencia para modificar nanopartículas.

Preparación de los nanocompuestos

Para la preparación de los nanocompuestos se utilizó un mezclador Brabender con rotores tipo CAM. Se utilizó un factor de llenado del 93% en base a pruebas realizadas por Morales [19] para la cámara de 75cm³. Las condiciones de mezclado fueron: 85rpm, 190° C, y 15min de mezclado en atmósfera de N₂ a concentraciones de CNF de: 0.5, 2 y 4% (w/w). La preparación de placas por compresión se hizo en base al método reportado por Morales.

Análisis de las nanofibras y los nanocompuestos

Las propiedades estructurales de las nanofibras se midieron usando un difractor de Rayos X (SIEMENS modelo 7KP2021) con ángulos en el intervalo de 2-80°; su morfología se obtuvo por SEM (TOPCON), y el análisis químico se realizó por FTIR en un equipo NICOLET modelo 550.

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos fueron medidas en una máquina universal (modelo SIM-10) equipada con una celda de carga de 4450N y un extensómetro con capacidad de estiramiento de 50.08 mm. Se realizaron a una velocidad de 5 mm/min con probetas tipo I de la norma ASTM D-638-03. Por último se obtuvo el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los compuestos por medio de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) en un equipo TA instruments modelo 986; bajo las siguientes condiciones: frecuencia de 1Hz, 5 °C/min desde 30 a 130 °C.

Resultados y discusión

a) Caracterización de las CNF modificadas

Las micrografías de SEM para las nanofibras modificadas y sin modificar fueron muy similares, lo cual puede ser debido a la baja resolución del SEM, ya que el equipo no permite obtener imágenes a muy altas magnificaciones. Los espectros de FTIR de las nanofibras (Figura 2) indican un incremento en la intensidad de la banda ubicada en 1600 cm^{-1} posiblemente debido a la presencia de benceno en las nanofibras.

Los patrones de difracción de rayos X de las CNF son mostrados en la Figura 3. Se aprecia que las intensidades de la banda localizada en 37.92° se incrementa con el tiempo de modificación, lo cual indica que posiblemente hubo remoción de carbón amorfo como resultado del tratamiento por plasma.

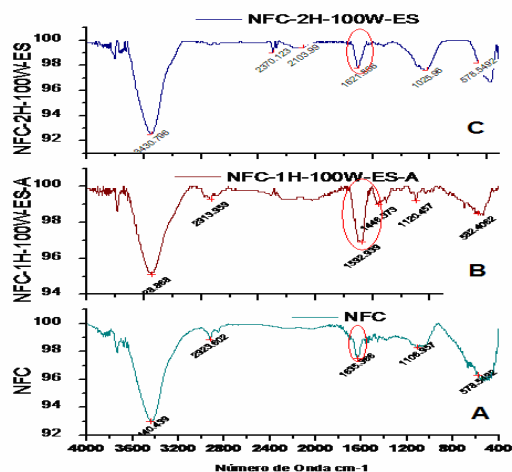


Figura 2. Izquierda: Espectros de FTIR de CNF con distintos tratamientos. A) CNF sin modificar. B) CNF modificadas con plasma de estireno a 1h, 100W. C) CNF modificadas por 2h, 100W.

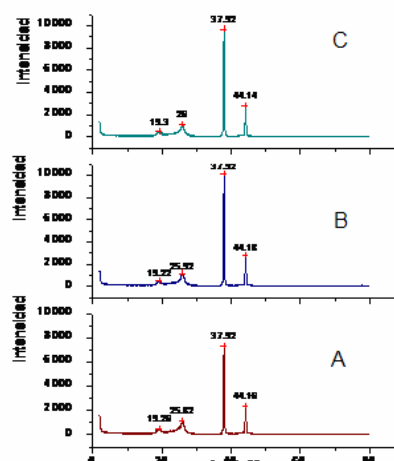


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X. A) CNF sin modificar. B) CNF modificadas con plasma de estireno a 1h, 100W. C) CNF modificadas por 2h, 100W.

b) Caracterización de los nanocompuestos

Los compuestos preparados con fibras modificadas presentan una mejora en el módulo de Young en función de la concentración de CNF (Figura 4). Este efecto es más pronunciado cuando se usan concentraciones de un 4% de CNF modificadas por 2 h.

Los nanocompuestos sin modificar presentaron un módulo de 620 MPa, mientras que los de CNF modificadas tienen un módulo de 714 MPa (94 MPa de diferencia aproximadamente que significa una mejora considerable).

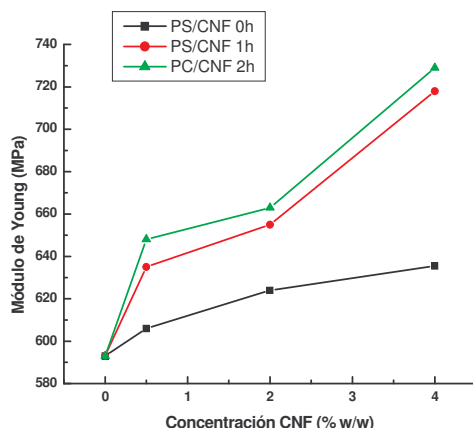


Figura 4. Modulo de Young vs. Concentración de CNF a distintos tiempos de modificación.

Es importante mencionar que la modificación por plasma incrementó la adhesión interfacial entre las CNF y la matriz de poliestireno, lo cuál es observado de manera indirecta en la Figura 5. En esta gráfica los compuestos que tienen CNF sin modificar tienden a presentar un valor menor del esfuerzo a la rotura; mientras que hay un incremento del esfuerzo a la rotura para los compuestos mezclados con CNF tratadas.

La interacción entre la matriz de poliestireno y las CNF también se aprecia con los resultados obtenidos por DMA; los cuáles mostraron que el valor de la Tg del compuesto se desplaza a temperaturas menores (10 °C aprox.) como se aprecia en la Figura 6. Esto puede ser explicado en términos de un incremento en el volumen libre de las moléculas de PS. Dicho fenómeno puede ocurrir debido a que la polimerización por plasma destruye la estructura molecular del monómero [20] generando moléculas de bajo peso molecular que actúan como plastificantes.

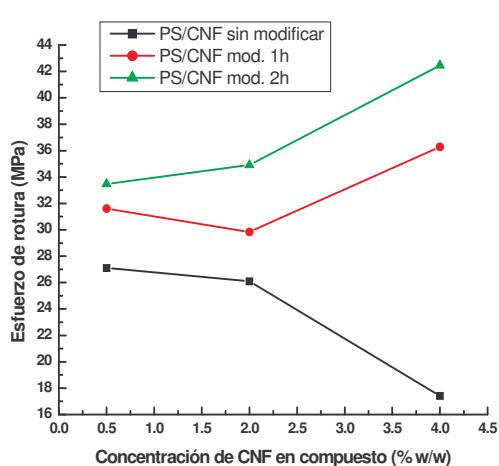


Figura 5. Grafico del esfuerzo a la rotura Vs. la fracción de CNF a distintos tiempos de modificación.

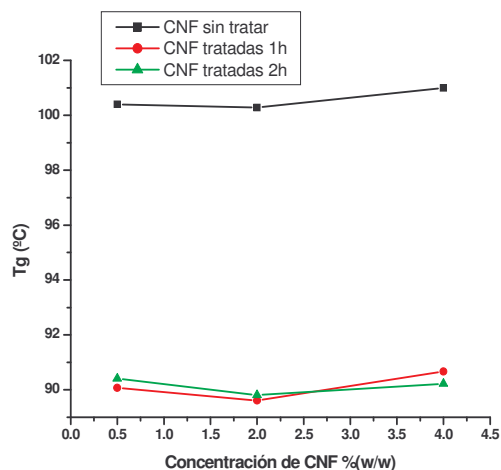


Figura 6. Transición vítrea (Tg) de nanocompuestos PS/NFC determinada por DMA utilizando el módulo de pérdida (E'').

Conclusiones

Se encontró que las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se incrementan en función de la concentración de las CNF y del tiempo de modificación por plasma. El módulo de Young de los nanocompuestos tratados por 2 h fue de 714 MPa, mientras que el del nanocompuesto sin tratamiento fue de 620 MPa. Los patrones de difracción de rayos X indican la remoción de carbón amorfo sobre la superficie de las CNF.

Por otro lado, la disminución de la Tg en las muestras modificadas puede deberse al bajo peso molecular de especies residuales del plasma de estireno que incrementan el volumen libre de las moléculas de la matriz.

Referencias

- [1] C. M. Koo; Kim, M. J. Choi, M. H. Kim; Chung, J., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 2003, 88 (6), 1526-1535.
- [2] D. Kaempfer; R. Thomann; R. Mulhaupt., *Polymer*, 2002, 43 (10), 2909-2916.
- [3] G. G. Tibbets and J. J. McHugh, *J. Mater. Res.*, 1999, 14 (7), 2871.
- [4] K. Lozano and E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 79 (1), 125.
- [5] R. J. Kuriger, M. K. Alam, D. P. Anderson, and R. L. Jacobsen, *Composites: Part A*, 2002, 33, 53.
- [6] S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, J. O. Park, and D. A. Schiraldi, *Polymer*, 2002, 43, 1701.
- [7] G. Caldeira, J. M. Maia, O. S. Carneiro, J. A. Covas, and C. A. Bernardo, *Polymer Composites*, 1998, 19 (2), 147.
- [8] O. S. Carneiro and J. M. Maia, *Polymer Composites*, 2000, 21 (6), 970.
- [9] C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, and H. D. Wagner, *Composites Science and Technology*, 2002, 62, 1105.
- [10] H. Ma, J. Zeng, M. L. Realff, S. Kumar, and D. A. Schiraldi, *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1617.
- [11] R. T. Pogue, J. Ye, D. A. Klosterman, A. S. Glass, and R. P. Chartoff, *Composites: Part A*, 1998, 29, 1273.
- [12] M. Cadek, B. Le Foulgoc, J. N. Coleman, V. Barron, J. Sandler, M. S. P. Shaffer, A. Fonseca, M. van Es., K. Schulte, and W. J. Blau, *AIP Conference Proceedings: Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures*, 633, 562 (2002).
- [13] R. D. Patton, C. U. Pittman, L. Wang, and J. R. Hill, *Composites: Part A*, 1999, 30, 1081.
- [14] H.K. Yasuda, D.L. Cho, Y.S. Yeh. Chapter 8 in: *Polymer Surfaces and Interfaces*, ed.; W.J. Weast and H.S. Munro, John Wiley, New York, 1987.
- [15] D. H. Weinkauf, D. Harper-Nixon, J. Wyatt, H. S. Jeon, *Abstr. Am. Chem. Soc.* 2002, 224 (1), U618.
- [16] D. Harper-Nixon, D.H. Weinkauf, *Abstr. Am. Chem. Soc.* 2002, 224 (1), U299.
- [17] D. L. Shi, P. He, J. Lian, L.M. Wang, W. J. V. Ooij, *J. Mater. Res.* 2002, 17, U299.
- [18] D. L. Shi, S. X. Wang, W. J. V. Ooij, L.M. Wang, J. G. Zhao, Z. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 1243-1245.
- [19] T. O. Morales, Tesis de maestría, CIQA, 2005.
- [20] H. Peng; G. Yong; Jie L., W. Lumin; Q. Dong; Z. Jian; W. Wei; Mark J., P. Xing; S. Donglu. *Composites, part A*, 2006, 37, 1270-1275.